No English	title available.
Patent Number:	DE4106403
Publication date:	1992-09-03
Inventor(s):	RAZVAN CORIOLAN (DE); BECK REINHARD DR (DE); KUERZINGER ALFRED DR (DE); ROSENTHAL MICHAEL DR (DE); PUERZER ALBERT W DR (DE)
Applicant(s):	BAERLOCHER GMBH (DE)
Requested Patent:	□ DE4106403
Application Number:	DE19914106403 19910228
Priority Number (s):	DE19914106403 19910228
IPC Classification:	C01F11/00; C01G19/00; C01G49/00; C08K3/22; C08K3/24; C08K3/30; C08K3/32; C08K3/38; C08K5/09; C08L27/00
EC Classification:	C01B13/14, C01B13/36B, C01B25/45, C01F7/00D, C01G9/00D, C08K3/00P6, C08K3/30, C08K3/32
Equivalents:	AU1267492, ☐ IE920552, MX9200874, ☐ PT100172, ☐ WO9215525, ZA9201336
\(\frac{1}{2} \)	Abstract
divalent metal; A a + 2; 0 < m < 2; for preparing ther	closes compounds of general formula (I), wherein $X<3+>$ is a trivalent metal; $Y<2+>$ is a is an inorganic or organic anion of valency n; $0.1 < a < 0.5$; $0 < b < 1$; $0 < c < a + 2$; $0 < d <$ and n is an integer, where c.n + d = a + 2, except for compounds in which d = 2. A method n is also disclosed. The compounds of the invention are particularly useful as stabilizers for moplastic resins, in particular PVC.
	Data supplied from the esp@cenet database - I2



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C01F 7/00, C01B 13/14, 13/36 C08K 3/24, 3/22, C01B 13/36

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/15525

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

17. September 1992 (17.09.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE92/00145

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 1992 (21.02.92)

(30) Prioritätsdaten: P 41 06 403.8

28. Februar 1991 (28.02.91)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BÄRLO-CHER GMBH [DE/DE]; Riesstr. 16, D-8000 München 50 (DE).

(72) Erfinder; und

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RAZVAN, Coriolan [DE/DE]; Bussardstr. 1, D-8047 Karlsfeld (DE). BECK, Reinhard [DE/DE]; Altostr. 55, D-8000 München 60 (DE). KÜRZINGER, Alfred [DE/DE]; Lindenstr. 2a, D-8047 Karlsfeld (DE). ROSENTHAL, Michael [DE/DE]; Zentnerstr. 20, D-8000 München 40 (DE). PÜRZER, Albert, W. [DE/DE]; Agricolastr. 69, D-8000 München 21 (DE).

(74) Anwälte: BEZOLD, Gunter usw.; Maximilianstr. 58, D-8000 München 22 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), GR (europäisches Patent) Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent päisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: HYDROXIDE COMPOUNDS OF SPECIFIC COMPOSITION, METHOD FOR PREPARING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: HYDROXIDVERBINDUNGEN EINER BESTIMMTEN ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

$$X_a^{3+}(Ca_bY_{1-b}^{2+})_{1-a}A_c^{n-}(OH)_d \cdot mH_2O$$
 (I)

(57) Abstract

The invention discloses compounds of general formula (I), wherein X3+ is a trivalent metal; Y2+ is a divalent metal; Apis an inorganic or organic anion of valency n; 0.1 < a < 0.5; 0 < b < 1; 0 < c < a + 2; 0 < d < a + 2; 0 < m < 2; and n is an integer, where c.n + d = a + 2, except for compounds in which d = 2. A method for preparing them is also disclosed. The compounds of the invention are particularly useful as stabilizers for halogenated thermoplastic resins, in particular PVC.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung beschreibt Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin bedeuten: X3+ ein trivalentes Metall; Y2+ ein divalentes Metall; An- ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n; 0,1 < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a + 2; 0 < d < a + 2; 0 < m < 2; und n eine ganze Zahl, wobei c.n + d = a + 2, ausgenommen Verbindungen, bei denen d = 2, sowie ein Versahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze, insbesondere PVC.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ĀŤ	Österreich	ES	Spanien	MI.	Mali
		EI	Fineland	MN	Mongolui
AU	Australien		•	MR	Mauritanien
88	Barbados	FR	Frankreich		
BE	Bulgion	GA	Gahon	MW	Melawi
RF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BC	Bulgarien	GN	Guinca	NO	Norwegen
		GR	Griechenland	PL.	Polen
BJ	Benin		Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	HU		RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	-	
CF	Zentrale Afrikanische Republik	· " JP	Japan	SD	Sudan
CC	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korca	SN	Senegal
_		L	Liechtenstein	SU	Soviet Union
a	Côte d'Ivoire		Sri Lanka	TD	Tschni
СМ	Kamerun	LK	-	TC	Togo
cs	Tschechoslowakci	LU	Luxemburg		
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dinomark	MG	Madagaskor		

1

HYDROXIDVERBINDUNGEN EINER BESTIMMTEN ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbindungen einer näher bestimmten Zusammensetzung, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Stabilisatoren für halogenhaltige Thermoplaste.

Ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz, wie z.B. Polyvinylchlorid, geht beim Erhitzen zur Durchführung einer Schmelzverformung unter Eliminierung von Chlorwasserstoff in eine Polyenstruktur über, wobei sich das Polymer verfärbt. Zur Erhöhung der Licht- und Hitzestabilität werden dem Polymer daher vor der Verarbeitung üblicherweise Stabilisatoren zugesetzt. Als Stabilisatoren werden vorwiegend Carboxylate und/oder Phenolate von Metallen, z.B. Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zinn, Cadmium, Zink und Blei verwendet. Neben diesen organischen Salzen werden auch anorganische Salze, besonders die des Bleis, eingesetzt, wie etwa Bleisulfat und -phosphite. Vor allem für Formteile werden Stabilisatoren auf Basis der Schwermetalle Barium, Cadmium und Blei verwendet. Seit langem wird versucht, diese toxischen Substanzen durch physiologisch unbedenkliche Stabilisatoren zu ersetzen.

Mit Stabilisatoren auf der Basis von Calcium- und Zinkcarboxylaten konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse hinsichtlich der Thermostabilität und der Witterungsbeständigkeit erzielt werden. Es wurde versucht diese Unzulänglichkeiten durch Kombinationen von Carboxylaten mit wirksamen Costabilisatoren zu beheben. In der DE-OS 22 33 743 wird vorgeschlagen, bekannte PVC-Stabilisatoren mit einem nicht aktivierten Zeolith zu kombinieren. In der EP-A- 0 063 180 wird eine Kombination aus β -Diketonen und Hydrotalcit als PVC-Stabilisator beschrieben. Das US-Patent 4 221 687 beschreibt die Kombination aus basischen, anorganischen Oxiden/Hydroxiden nichttoxischer Metalle mit 1,3-Diketonen.

In der DE-OS 38 43 581 wird zu Vergleichszwecken ein Hydrotalcit der chemischen Zusammensetzung:

$$Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3x4H_2O$$

zur Stabilisierung von PVC verwendet, wobei gezeigt wird, daß dieses Hydrotalcit nicht die erwünschte Stabilisatorwirkung erzielt.

Manche der vorgeschlagenen Kombinationen aus Primär- und Costabilisatoren liefern zwar befriedigende Ergebnisse hinsichtlich der Thermostabilität und der Farbhaltung, jedoch treten oftmals während oder nach der Formgebung Probleme auf, die dem bestimmungsgemäßen Einsatz des Formteils entgegenstehen. In Polymeren, die Hydrotalcit und/oder Zeolith enthalten, tritt bei thermischer Belastung eine Bläschenbildung auf, die durch die Abspaltung von flüchtigen Bestandteilen aus Hydrotalcit und/oder Zeolith verursacht wird.

Dies führt zu Problemen bei der weiteren Verarbeitung (bspw. beim Verschweißen von Profilen) und Verwendung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze eignen, ohne die oben erwähnten Nachteile der bekannten Stabilisatoren aufzuweisen, insbesondere als nichttoxisch eingestuft werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

$$X_a^{3+}(Ca_bY_{1-b}^{2+})_{1-a} A_c^{n-}(OH)_d . m H_2O$$

worin bedeuten:

X³⁺ ein trivalentes Metall;

Y²⁺ ein divalentes Metall;

 ${\tt A}^{n-}$ ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n;

 $0,1 \le a \le 0,5;$

 $0 \le b \le 1$

0 < c < a+2

0 < d < a+2

 $0 \le m \le 2$; und

n eine ganze Zahl, wobei c.n+d = a+2, ausgenommen Verbindungen, bei denen d = 2.

Unter diesen Verbindungen sind solche bevorzugt, bei denen das trivalente Metall \mathbf{X}^{3+} aus Al und Fe und das divalente Metall \mathbf{Y}^{2+} aus Sr, Ba, Zn, Sn und Fe ausgewählt sind.

Die Anionen Aⁿ⁻ gemäß der obigen Formel können geeigneterweise ausgewählt werden aus Chlorid, Iodid, Perchlorat, Hydroxid, Acetat, Carbonat, Sulfat, Thiosulfat, Sulfit, Thiosulfit, Dithionit, Borat, Hydrogenborat, Silikat, Mono- und Di-Carboxylaten, Benzoaten, Lactat, Phosphonaten, o-Phosphat, m-Posphat und Polyphosphaten.

Diese Anionen können allein oder in Kombinationen verwendet werden.

Röntgendiffraktometeraufnahmen der erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eindeutig, daß es sich nicht um Verbindungen vom Hydrotalcit-Typ handelt, wie sie bspw. in der DE-OS 30 19 632 beschrieben sind.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen halogenhaltigen thermoplastische Harzen und den daraus hergestellten Formteilen mindestens gleiche Hitzestabilität wie basische Bleisulfate verleihen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bewirken bei dieser Anwendung keine Verfärbung der aus bspw. Hart-PVC hergestellen Formteile, auch die Farbhaltung und die Bewitterungsstabilität der mit den erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisierten Formteile ist den mit toxischen Schwermetallverbindungen stabilisierten Produkten mindestens gleichwertig.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Mischungen aus einer oder mehreren Metallverbindungen des divalenten Metalls Y²⁺, einer oder mehreren Metallverbindungen des trivalenten Metalls X³⁺ und gegebenenfalls Calciumsalzen, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen und/oder anorganischen Säuren bzw. deren Salzen in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 8-12 in zur Bildung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen umsetzt und das

Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abtrennt und gewinnt.

Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einem pH-Wert von 9-11 durchgeführt.

Die Umsetzungstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen 40 und 100° C, insbesondere bevorzugt zwischen 60 und 85° C.

Katalysatoren oder Beschleuniger sind nicht erforderlich. Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen kann das Kristallwasser ganz oder teilweise durch thermische Behandlung entfernt werden.

Im Falle der Verwendung von Calciumsalzen wird vorzugsweise Calciumchlorid, dessen Hydroxid und/oder Oxid eingesetzt. Als Metallverbindung des divalenten Metalls wird vorzugsweise Zinkchlorid, dessen Hydroxid und/oder Oxid eingesetzt. Als trivalente Metallverbindungen werden vorzugsweise Aluminiumchlorid und/oder -hydroxid und/oder Natriumaluminat verwendet. Zur Einstellung des pH-Wertes wird vorzugsweise Natriumhydroxid eingesetzt.

Die Abtrennung des bei der obigen Umsetzung anfallenden Reaktionsproduktes folgt in an sich bekannter Weise, vorzugsweise durch Filtration. Die Aufarbeitung des abgetrennten Reaktionsprodukts erfolgt ebenalls in an sich bekannter Weise, bspw. durch Waschen des Filterkuchens mit Wasser und Trocknen des gewaschenen Rückstandes bei Temperaturen von bspw. 60-150° C, vorzugsweise bei 90-130° C.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das bei der Umsetzung direkt anfallende Reaktionsprodukt vor der Abtrennung mit oberflächenaktiven Mitteln behandelt werden. Beispiele solcher oberflächenaktiven Mittel sind Fettsäuren und deren Metallsalze, Silane und Titanate. Vorzugsweise werden Stearinsäure und/oder deren Metallsalze mit Calcium und/oder Zink verwendet. Diese Mittel werden in Mengen von 0,01-10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5-5 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt. Durch eine derartige Behandlung wird im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Stabilisatoren in halogenhaltigen Harzen deren Dispergierbarkeit verbessert.

Zur Stabilisierung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, chloriertes Polyethylen, chloriertes Polypropylen, chloriertes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und chlorsulfoniertes Polyethylen. Besonders vorteilhaft können Harze vom Polyvinylchlorid-Typ, d.h. Vinylchloridhomo- und Copolymere von Vinylchlorid mit anderen Comonomeren stabilisiert werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können hierbei mit Metallseifen, d.h. Salzen von Fettsäuren, kombiniert werden. Beispiele für die verwendeten Metalle sind: Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink und Aluminium. Neben Carboxylaten wie Ethyl-2hexanoat, Decanat, Laurat, Stearat, Palmitat, Oleat, 12-Hydroxystearat, Fumarat, Maleat und Benzoat, können auch Phenolat-Salze der oben genannten Metalle in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden.

Im allgemeinen können diese Metallsalze in Mengen zwischen 0,05 % und 10 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das halogenhaltige Polymer, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können hierbei mit Costabilisatoren, wie z.B. Polyolen, Phosphiten, β -Diketonen, Isocyanuraten, Dihydropyridinen, Epoxyverbindungen oder Thioglycolsäureestern kombiniert werden.

Als Polyole können mehrwertige Alkohole, wie z.B. Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol sowie deren Di- oder Oligomere oder auch Partialester davon verwendet werden.

Als Phosphite eignen sich Alkyl- oder Arylester der phosphorigen Säure, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenyldecylphosphit, Tridecylphosphit oder Trisnonylphenylphosphit.

Als β -Diketone können z.B. Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Stearoylbenzoylmethan, Benzoylessigsäure, 2,2'-Methylen-biscyclohexan-1,3-dion, Palmitoyltetralon, Bis-(3,4-Methylendioxylbenzoyl)-methan, Bis-(2-Hydroxybenzoyl)-methan oder deren Metallsalze mit z.B. Ca, Zn, Mg verwendet werden.

Als Isocyanurat kann z.B. Trishydroxyethylisocyanurat eingesetzt werden.

Ein geeignetes Dihydropyridin ist z.B. Dihydro-1,4-dimethyl-2,6-dicarbododecyloxyl-3,5-pyridin.

Ein geeigneter Thioglycolsäureester ist z.B. 2-Ethylhexylthioglycolat.

Neben den erfindungsgemäßen Verbindungen können auch noch weitere Additive eingesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Absorber, wie z.B. Benzophenone, Benzotriazole oder sterisch gehinderte Amine (HALS), Pigmente, Füllstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Stabilisierung von sowohl weichmacherhaltigen als auch weichmacherfreien Polymeren. Als Weichmacher können üblicherweise eingesetzte Substanzen, wie z.B. Di-(2-Ethylhexyl)-phthalat, enthalten sein.

Diese Additive und Stabilisatoren können einzeln oder als Abmischungen mehrerer Bestandteile zum Polymer gegeben werden. Die Additiv- und/oder Stabilisatormischung kann in Pulverform, als Granulat oder als Schmelzprodukt eingesetzt werden.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A) Herstellung erfindungsgemäßer Verbindungen

Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung (2,3 1), die 147 g CaCl₂ x 2H₂O (1 Mol) und 242 g AlCl₃ x 6H₂O (1 Mol) enthält, wird auf 70° C erwärmt, anschließend wird mit einer 50 %-igen NaOH-Lösung ein pH-Wert von 10,0 eingestellt. Die gebildete Suspension wird 2 Stunden bei 85° C gerührt und anschließend mit einer Lösung, die 78 g Tetranatriumpyrophosphat (0,35 Mol) enthält, versetzt. Nach 12 Stunden werden 2 g Stearinsäure zugegeben und das Reaktionsprodukt abfiltriert, gewaschen und bei 120° C 5 Stunden im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 2

Es wird eine wäßrige Lösung (3,0 1) hergestellt, die 147 g CaCl₂ x 2H₂O (1 Mol),136 g ZnCl₂ (1 Mol) und 242 g AlCl₃ x 6H₂O (1,0 Mol) enthält. Diese Lösung wird zu 500 ml Wasser (65° C) getropft. Während des Zutropfens wird mit einer 50%-igen NaOH-Lösung ein pH-Wert von 10,0 eingestellt. Die entstandene Suspension wird 2 Stunden bei 80° C gerührt, anschließend wird eine Lösung, die 126 g (1 Mol) Na₂SO₃ enthält, zugegeben. Nach 18 Stunden Reaktionszeit werden 2 g Stearinsäure zugegeben, abfiltriert und gewaschen. Das entstandene Produkt wird 5 Stunden bei 120° C im Trockenschrank getrocknet.

B) <u>Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als</u> <u>Stabilisatoren</u>

In den nachfolgenden Beispielen wird die Wärmestabilität und die Anfangsfarbe von PVC-Formkörpern, denen erfindungsgemäße Verbindungen sowie, zu Vergleichszwecken, herkömmliche Blei-Stabilisatoren zugesetzt worden sind, bewertet.

Für die Bewertung der Wärmestabilität wird die PVC-Harzmasse auf einem Laborwalzwerk 5 Minuten bei 180° C homogenisiert und plastifiziert. Aus dem so hergestellten, etwa 1 mm dicken Fell, werden quadratische Probeblättchen von 15 mm Kantenlänge geschnitten. Die Probeblättchen werden im Wärmeschrank bei 180° C getempert. Im Abstand von 10 Minuten wird je ein Blättchen entnommen und der Reihe nach auf eine Testkarte aufgeheftet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Probeblättchen schwarz verfärbt sind.

Beispiel 3

Gew	ichts	teile				, .
	A	В	С	D	E	F
PVC (K 68)	100	100	100	100	100	100
Kreide	5	5	5	5	5	5
TiO ₂	3	3	3	3	. 3	3
Stearylstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bisphenol A	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Bleistearat	0,5	0,5	-		- ·	-
3 PbO.PbSO ₄ .0,5H ₂ O	2,0	3,0	-	-	-	-
Zinklaurat	-	, -	0,7	0,7	0,7	0,7
Calciumlaurat	-	-	0,6	0,6	0,6	0,6
Al _{0,5} Ca _{0,5} (P ₂ O ₇) _{0,05} (OH) ₂ , .0,5H ₂ O	. 3	· •	3,0	4,0	-	-
Al _{0,33} (Ca _{0,5} Zn _{0,5}) _{0,67} (SO _{3)0,33} (OH) _{1,67} .0,7 H ₂ O	-	. '- -	-		3,0	4,0

Die obigen Zusammensetzungen von A bis F wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I: Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

Zeit	(min)

Zusammen- setzung	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150
A	1	1	1`	4	4	6	6	8	-	-
• в	1	1	1	1	4	4	4		6	8
c	1	1	. 1	2	2.	3	5	8	-	-
D ·	1	1	1	1	2	2	3	5	7	8
E	1	1	1	1	3	3	5	7	8	-
F	1	1	1	1	. 2	3	3	5	7	8
-										

^{1 =} weiß; 2 = schwach gelb; 3 = gelb; 4 = schwach grau; 5 = orange; 6 = grau; 7 = braun; 8 = schwarz

Beispiel 4

Gewichtsteile							
	G	Н	I	J	K		
PVC (K 68)	100	100	100	100	100		
Kreide	5	5	5	5	5		
TiO ₂	3	3	3	3	3		
Stearylstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
Bisphenol A	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
Zinklaurat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7		
Calciumlaurat	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6		
Al _{0,33} (Ca _{0,5} Zn _{0,5}) ₀ (SO ₃) _{0,33} (OH) _{1,67} .0		3,0	3,0	3,0	3,0		
Dipentaerythrit	÷	0.3	-	-	-		
Trishydroxyethyl- isocyanurat	-	- '	1,0		· •		
Ethylaminocrotonat	-	-	-	0,3	. 		
Dibenzoylmethan	-	- :	-	-	0,1		

Die obigen Zusammensetzungen von G bis K wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II: Ergebnisse der thermischen Stabilität

Zeit (min)										
Zusammen- setzung	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150
G	1	1	, 1	, 1	3	3	. 4	5	- 6	
H • .	1	1	1	1	1	2	. 3	3	5	6
Ĭ .	1	1	1	1	1	2	2	3	3	5
J	1	ì	1	1	1	2	6	-	-	_ - .
ĸ	1	1	1	1	1	2	2	2	3	5
				-						

^{1 =} weiß; 2 = schwach gelb; 3 = gelb; 4 = orange; 5 = braun; 6 = schwarz

Beispiel 5

Gewichtsteile						
	L	М	N			
PVC (K 70)	100	100	100			
Dioctylphthalat	50	50	50			
Kreide	40	40	40			
Bleistearat	0,5	-	-			
3 PbO.PbSO ₄	2,0	-	· · ·			
Al _{0,5} Ca _{0,5} (P ₂ O ₇) _{0,05} (C	он) _{2,3} .0,5 н ₂ С	3,0	, · -			
$^{\text{Al}_{0,33}(\text{Ca}_{0,5}^{\text{Zn}_{0,5})_{0,67}}}$ $^{(\text{SO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{1,67}$		· ·	3,0			

Die obigen Zusammensetzungen von L bis N wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III: Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

Ze:	it (m:	in)	١
-----	------	----	-----	---

Zusammen- setzung	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150	200
								-			
L	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4
M	1,	1	1	1	2	2	3	3	4	-	-
N	, 1	1	1	1	1	2	2	2	3	, 3	4

 $1 = wei\beta$; 2 = gelb; 3 = braun; 4 = schwarz

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

$$x_a^{3+}(Ca_b^{2+})_{1-b}^{2+})_{1-a} A_c^{n-}(OH)_d \cdot m H_2O$$

worin bedeuten:

x3+ ein trivalentes Metall;

Y2+ ein divalentes Metall;

 ${\tt A}^{{\tt n}-}$ ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n;

 $0,1 \leq a \leq 0,5;$

 $0 \le b \le 1$

0 < c < a+2

0 < d < a+2

 $0 \le m \le 2$; und

n eine ganze Zahl, wobei c.n+d = a+2, ausgenommen Verbindungen, bei denen d = 2.

- 2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin das trivalente Metall \mathbf{X}^{3+} aus Al und Fe ausgewählt ist.
- 3. Verbindungen nach Anspruch 1 und/oder 2, worin das divalente Metall \mathbf{Y}^{2+} aus Sr, Ba, Zn, Sn und Fe ausgewählt ist.
- 4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen aus einer oder mehreren Metallverbindungen des divalenten Metalls Y^{2+} , einer oder mehreren Metallverbindungen des trivalenten Metalls X^{3+} und

gegebenenfalls Calciumsalzen, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen und/oder anorganischen Säuren bzw. deren Salzen in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 8-12 in zur Bildung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen umsetzt und das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abtrennt und gewinnt.

- 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Umsetzung bei einem pH-Wert von 9-11 durchgeführt wird.
- 6. Verwendung der Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Stabilisatoren für halogenhaltige, thermoplastische Harze, insbesondere PVC.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 92/00145

		International Application No 1 C17	72/00/70
	IFICATION OF SUBJECT MATTER (If several class to International Patent Classification (IPC) or to both Nat		
	- COAT 7/00 - COAD 40/44	; CO1B 13/36; CO8K 3/2	24
Int.	C1.5 C08K 3/22; C01B 13/14		
II. FIELDS	SEARCHED		
	Minimum Docume	ntation Searched 7	
Classificatio	n System	Classification Symbols	
Int.	c1. ⁵ C01F; C01B; C08K;	A61K	
	Documentation Searched other to the Extent that such Document	than Minimum Documentation sere included in the Fields Searched	
W DOCK	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		<u> </u>
Category *	Citation of Document, 11 with Indication, where app	propriete, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
Y	DE, A, 3843581 (NIPPON GOHSE (cited in the applicatio lines 4,17,18	I) 13 July 1989 n), see page 8,	1-3,6
Y	EP, A, 0040364 (KYOWA CHEMIC 25 November 1981	AL INDUSTRIES)	1-3,6
A	DE, A, 3019632 (KYOWA CHEMIC 26 November 1981 (cited		
A	EP, A, 0189899 (KYOWA CHEMIC 6 August 1986	AL INDUSTRIES)	
P,X	EP, A, 0419759 (GIULINI CHEM see page 3, line 7 - lin	IE) 3 April 1991 e 16; claims 1-6	1,4,5
			ha basanakanak Alban data
"A" docu	categories of cited documents: 10 ment defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance or document but published on or after the international	"T" later document published after to priority date and not in conflicted to understand the principal invention "X" document of particular relevant	or theory underlying the
filing "L" docu whici		cannot be considered novel or involve an invantive step "Y" document of particular relevan cannot be considered to involve	ce; the claimed invention an inventive step when the
other	ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ment published prior to the international filing date but than the priority date claimed	document is combined with one ments, such combination being in the art. "A" document member of the same	or more other such docu- obvious to a person skilled
IV. CERTII	FICATION	r	
	Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Se	arch Report
4 Mav	1992 (04.05.92)	14 May 1992 (14.05.9	2)
	Searching Authority	Signature of Authorized Officer	_,
Europe	ean Patent Office	,	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. 5A 9200145 56798

This amex lists the patent family members relating to the patent documents. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which a

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE-A-3843581	13-07-89	JP-A- 1178543 FR-A- 2625214 GB-A,B 2213154 US-A- 4963608	3:	4-07-89 0-06-89 9-08-89 6-10-90
EP-A-0040364	25-11-81	JP-C- 1515955 JP-A- 56158716 JP-B- 63065651 CA-A- 1181690	0	4-08-89 7-12-81 6-12-88 9-01-85
DE-A-3019632	26-11-81	GB-A- 2075989 FR-A,B 2483934 US-A- 4299759	ī	5-11-81 1-12-81 0-11-81
EP-A-0189899	06-08-86	JP-A- 61174270 CA-A- 1283991 US-A- 4675356	i o	5-08-86 17-05-91 13-06-87
 ЕР-А-0419759	03-04-91	DE-A- 3932377 DE-A- 3943541		1-04-91 27-06-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/DE 92/00145

1. KLASSIFI	KATION DES ANM	ELDUNGSGEGENS	TANDS (bei mehreren l	Hassifikationssymbolen sind all	anzugeben) ⁶				
Nach der Int	5 CO1F7/O0; CO8K3/22	lassifikation (IPC) od C(er nach der nationalen K 01B13/14; 01B13/36	lessifikation und der IPC CO1B13/36;	C08K3/24				
II, RECHERCHIERTE SACHGEBIETE									
Recherchlerter Mindestpriifstoff 7									
Klassifikati	onssytem		KI:	essifikationssymbole					
Int.Kl.	5	C01F ;	CO1B;	C08K ;	A61K				
		Recherchierte nicht :	zum Mindestprüfstoff gel unter die recherchierten	hörende Veröffentlichungen, so Sachgebiete fallen ³	weit diese				
III. EINSCH	ILAGIGE VEROFFE	ntlichungen '			10 No. 4 No. 13				
Art.*	Kennzeichnung der	r Veröffentlichung ¹¹ ,	, soweit erforderlich unte	r Angabe der maßgeblichen Te	le 12 Betr. Anspruch Nr. 13				
Υ.	in der	843 581 (NI Anmeldung e eite 8, Zei	rwähnt	13. Juli 1989	1-3,6				
Υ	EP,A,O Novembe	040 364 (KY r 1981	OWA CHEMICAL	INDUSTRIES) 25.	1-3,6				
A	Novembe			INDUSTRY) 26.					
A	EP,A,O August	189 899 (KY 1986	YOWA CHEMICAL	INDUSTRIES) 6.					
P,X	EP,A,O siehe S	419 759 (GI Seite 3, Zei	ULINI CHEMIE lle 7 - Zeile) 3. April 1991 16; Ansprüche 1	-6				
"A" Ve dit tio "L" Ve xx	dere Kategorien von a röffentlichung, die de finiert, aber nicht als eres Dokument, das je nalen Anneidedatum röffentlichung, die ge- eifelheit erscheinen zu tilchungslatum einer naten Veröffentlichun deren besonderen Gru wöffentlichung, die ste zieht offentlichung, die von n, aber nach dem bes bet worden ist	n allgemeinen Stand i besonders bedeutrans seloch erst am oder nu veröffentlicht worden eignet ist, einem Prioru i lassen, oder durch d anderen im Racherch gbeigt werden soll o nut angegeben ist (wie ch auf eine mitodliche isstellung oder andere r dem internationalen	der Technik anzusehen ist ach dem interna- ist rittissanspruch ille das Veröf- senbericht ge- der die aus einem ausgefuhrt) e Offenbarung, e Maßnahmen Anmeldeis-	meideanum oder dem r ht und mit der Anmeis Verstindnis des der Erf oder der ihr zugrundelle "X" Veröffentlichung von be te Erfindung kann nich kait berühende betrachte "Y" Veröffentlichung von be te Erfindung kann nich ruhend betrachtet werde einer oder menreren am gorie in Verbindung gel dnen Fachmann nahell "A" Veröffentlichung, die M	sonderer Bedeutung; die beanspruch- tals neu oder auf erfinderischer Tätig- t werden sonderer Bedeutung; die beanspruch- tals auf erfinderischer Tätigkeit be- n, wens die Veröffentlichung mit eren Veröffentlichungen dieser Kato- racht wird und diese Verbindung für egend ist litglied derseiben Patentfamilie ist				
	Abschlusses der inter	nationalen Recherche	1 1 1	Absendedatum des inter	nationalen Recherchenberichts				
		4.MAI 1992		1 4. 05. 92					
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT				Unterschrift des bevolln ZALM W.E.	() V				

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

56798

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/05/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokussent	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlickung
DE-A-3843581	13-07-89	JP-A- 1178543 FR-A- 2625214 GB-A,B 2213154 US-A- 4963608	14-07-89 30-06-89 09-08-89 16-10-90
EP-A-0040364	25-11-81	JP-C- 1515955 JP-A- 56158716 JP-B- 63065651 CA-A- 1181690	24-08-89 07-12-81 16-12-88 29-01-85
DE-A-3019632	26-11-81	GB-A- 2075989 FR-A,B 2483934 US-A- 4299759	25-11-81 11-12-81 10-11-81
EP-A-0189899	06-08-86	JP-A- 61174270 CA-A- 1283991 US-A- 4675356	05-08-86 07-05-91 23-06-87
EP-A-0419759	03-04-91	DE-A- 3932377 DE-A- 3943541	11-04-91 27-06-91